

Very or ultra high molecular weight polyethylene moulding compositions.

Bibliographic data

Publication number: EP0477748
Publication date: 1992-04-01
Inventor: BERZEN JOSEF DIPL-PHYS (DE)
Applicant: HOECHST AG (DE)
Classification:
- international: B29C67/04; C08J3/20; C08K5/00; C08K5/17; C08K5/18; C08K5/34; C08K5/3435; C08K5/56; C08L23/04; B29K23/00; B29C67/02; C08J3/20; C08K5/00; C08L23/00; (IPC1-7): C08K5/34; C08L23/06
- European: C08K5/00S; C08K5/18; C08K5/3435
Application number: EP19910115813 19910918
Priority number(s): DE19904030563 19900927

Abstract of EP0477748

Weathering-stabilised moulding compositions comprising polyethylene having a mean molecular weight of at least 500,000 g/mol, preferably at least 1.10×10^6 g/mol, contain from 0.05 to 0.5% by weight of a sterically hindered amine and from 0.1 to 0.5% by weight of copper phthalocyanine (in each case based on the moulding composition) and optionally further, conventional additives.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 477 748 A2**

10

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 91115813.7

51 Int. Cl.⁵: C08L 23/06, C08K 5/34

22 Anmeldetag: 18.09.91

30 Priorität: 27.09.90 DE 4030563

71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.04.92 Patentblatt 92/14

72 Erfinder: Berzen, Josef, Dipl.-Phys.
Im Torfveen 26
W-4200 Oberhausen 11(DE)

54 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

54 Formmassen auf Basis Polyethylen mit einer mittleren Molmasse von mindestens 500.000 g/mol.

57 Gegen Witterungseinflüsse stabilisierte Formmassen aus Polyethylen mit einer mittleren Molmasse von mindestens 500.000 g/mol, vorzugsweise mindestens $1 \cdot 10^5$ g/mol enthalten 0,05 bis 0,5 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins und 0,1 bis 0,5 Gew.-% Kupferphthalocyanin (jeweils bezogen auf die Formmasse) und gegebenenfalls weitere, übliche Zusatzstoffe.

EP 0 477 748 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft Formmassen aus Polyethylen mit einer mittleren Molmasse von mindestens 500.000 g/mol, vorzugsweise mindestens $1 \cdot 10^6$ g/mol, die gegen Witterungseinflüsse, insbesondere gegen den Abbau durch Wärme- und

Lichteinwirkung, stabilisiert sind. Als Stabilisatoren enthalten die neuen Formmassen, sterisch gehinderte Amine und Kupferphthalocyanin.

Mit steigendem Polymerisationsgrad werden eine Reihe technisch wichtiger Eigenschaften des Polyethylens erheblich verbessert. So steigt die Kerschlagzähigkeit an, Formbeständigkeit in der Wärme und Reißfestigkeit bei erhöhter Temperatur nehmen zu und der Widerstand gegen Spannungs-korrosion wird vergrößert. Hervorzuheben sind ferner der hohe Verschleißwiderstand, der niedrige Reibungskoeffizient gegenüber anderen Werkstoffen, das ausgezeichnete Zähigkeitsverhalten und die bemerkenswerten Beständigkeit gegenüber zahlreichen Chemikalien. Besonders ausgeprägt sind die genannten technischen Eigenschaften bei ultrahochmolekularem Polyethylen, PE-UHMW, das eine mittlere Molmasse von mindestens $2,5 \cdot 10^6$ g/mol bis zu etwa $1 \cdot 10^7$ g/mol besitzt.

Wie alle Polymere wird hochmolekulares Polyethylen durch Wärme und Licht und damit im Zusammenhang stehende Oxidationseinflüsse chemisch verändert mit der Folge, daß seine mechanischen Eigenschaften merklich beeinträchtigt werden. Polyethylen einschließlich der hochmolekularen Typen muß daher gegen die Einwirkung von Wärme und Sauerstoff geschützt werden. Sollen die Polyolefine im Freien verwendet werden, ist auch ein Schutz gegen Sonnenlicht erforderlich, dessen UV-Anteile unter Beteiligung des Luftsauerstoffs den Kunststoff schädigen. Daher stabilisiert man die Polyolefine durch Zusatz von Antioxydanten und gegebenenfalls weiteren Additiven, die die Photooxidation unterdrücken.

Im Laufe der Zeit sind eine Vielzahl Additive entwickelt worden, die das Polymerisat bei Lagerung gegen Oxidation, bei der Verarbeitung gegen Oxidation und Wärme und bei der Verwendung über lange Zeiträume gegen die durch Licht und erhöhte Temperatur ausgelöste Oberflächenoxidation schützen. Zur Lichtstabilisierung von Polyolefinen bei Außenverwendung haben sich insbesondere Vertreter der folgenden Substanzgruppen bewährt: sterisch gehinderte ein-, zwei- oder dreiwertige Phenole, sterisch gehinderte Bisphenole und Trisphenole; sterisch gehinderte, vorwiegend aromatische, sekundäre Amine; Mercaptane, Thioether und Disulfide; Derivate der phosphorigen Säure und der Dithiophosphorsäure; Ruß; speziell zum Schutz gegen UV-Strahlung werden angewandt: o-Hydroxybenzophenone; 2-(o-Hydroxyphenyl)-benzotriazole; Phenylsalicylate; Zimtsäurederivate.

Außer Einzelsubstanzen haben auch Kombina-

tionen aus zwei oder mehr Verbindungen einen deutlich lichtstabilisierenden Einfluß. Als Beispiel sei die Verwendung eines Gemisches aus 2,6-Di-(tert-butyl)-4-methylphenol und Glycerinmonostearat als Lichtschutzmittel genannt.

Durch Zusatz von Lichtschutzmitteln wird die Lebensdauer von Polyolefinen nicht unbeschränkt verlängert; im allgemeinen wird sie gegenüber un-stabilisiertem Material auf das dreifache erhöht, ein Zeitraum, der wirtschaftlichen und technischen Anforderungen nicht immer genügt. Man ist daher bestrebt, neue, wirksamere Stabilisatoren zu entwickeln oder die Wirksamkeit bekannter Stabilisatoren durch Kombination mit anderen Substanzen, die selbst keine Licht- oder UV-Stabilisatoren zu sein brauchen, zu verstärken.

Insbesondere in Verbindung mit hochmolekularem Polyethylen wird darüber hinaus angestrebt, Zusätze zu verwenden, die bereits in Mengen wirksam sind, die nicht zu einer Beeinträchtigung der Materialeigenschaften des Polymerisats führen.

Es bestand daher die Aufgabe, Massen aus hochmolekularem Polyethylen zu entwickeln, die die ausgezeichneten physikalischen und chemischen Eigenschaften des Basismaterials aufweisen und gleichzeitig gegen Witterungseinflüsse weitgehend und über lange Zeiträume unempfindlich sind.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Formmassen aus Polyethylen mit einer viskosimetrisch gemessenen mittleren Molmasse von mindestens 500.000 g/mol, vorzugsweise mindestens $1 \cdot 10^6$ g/mol, die, jeweils bezogen auf die Formmasse, 0,05 bis 0,5 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins und 0,1 bis 0,5 Gew.-% Kupferphthalocyanin und gegebenenfalls weitere übliche Zusatzstoffe enthalten.

Überraschenderweise wird die lichtstabilisierende Wirkung sterisch gehinderter Amine durch Kupferphthalocyanin deutlich verbessert. Besonders bemerkenswert ist, daß die Kupferverbindung allein keinen Einfluß auf das Verhalten von Polyethylen gegenüber sichtbarem Licht oder UV-Strahlung hat. Hervorzuheben ist weiterhin, daß die physikalischen Eigenschaften des Polyethylens durch die Zusatzstoffe nicht beeinträchtigt werden.

Die Herstellung von Polyethylen mit einer viskosimetrisch gemessenen mittleren Molmasse von mindestens 500.000 g/mol, vorzugsweise mindestens $1 \cdot 10^6$ g/mol bis zu $1 \cdot 10^7$ g/mol ist bekannt. Sie kann nach verschiedenen Prozessen erfolgen. Ein bewährtes Verfahren, das unter niedrigem Druck mit Mischkatalysatoren aus Titan(III)-halogeniden und aluminumorganischen Verbindungen arbeitet, ist in der DE-AS 23 61 508 beschrieben. Andere Prozesse, die ebenfalls bei niedrigen Drücken arbeiten, verwenden z.B. Chromoxid-Katalysatoren.

Unter den vorstehend quantifizierten Molmas-

sen werden die viskosimetrisch gemessenen Werte verstanden. Ein Verfahren zu ihrer Messung ist z.B. in CZ-Chemietechnik 4 (1974), S. 129 ff beschrieben.

Als Zusatzstoffe enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen sterisch gehinderte Amine und Kupferphthalocyanin.

Unter dem Begriff sterisch gehinderte Amine werden Verbindungen verstanden, an deren dreibindiges Stickstoffatom ein oder mehrere raumfüllende organische Reste gebunden sind. Vorwiegend handelt es sich um aromatische und sekundäre Amine. Als Beispiele seien genannt N,N'-disubstituierte p-Phenylendiamine wie N,N'-Diisopropyl-p-phenyldiamin, N,N'-Di-*tert*-butyl-p-phenyldiamin, Diphenylamin-Derivate wie N-Phenyl-1-naphthylamin und Aminophenolderivate wie 4-Dodecanoylaminophenol. Besonders bewährt hat sich Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebazat. Die sterisch gehinderten Amine werden in einer Konzentration von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, angewandt.

Kupferphthalocyanin, das als organisches Pigment eingesetzt wird, erhält man technisch aus Phthalsäuredinitril und Kupfer(II)-chlorid. Es wird den erfindungsgemäßen Formmassen in der handelsüblichen Form zugesetzt. Unter Berücksichtigung der angestrebten Materialeigenschaften, der Herstellung und der Verarbeitbarkeit der neuen Formmassen empfiehlt es sich, die Konzentration der Kupferverbindung auf Werte von 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 0,35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, einzustellen.

Außer Aminen und Kupferphthalocyanin können die erfindungsgemäßen Formmassen noch weitere übliche Additive wie Gleitmittel und Verarbeitungsstabilisatoren enthalten.

Die Herstellung der stabilisierten Formmassen erfolgt durch homogene Mischung der Ausgangsmaterialien in einem Mischer und, abhängig von der Molmasse, durch Schmelzen bei Temperaturen von 125 bis 145 °C oder durch Sintern bei Temperaturen von 180 bis 250 °C, insbesondere 200 bis 230 °C. Der Druck während des Sinterns beträgt 3 bis 5 MPa, insbesondere 3 bis 4 MPa. Auch das Abkühlen nach dem Sintern wird unter Druck vorgenommen, bewährt haben sich 5 bis 10 MPa, vorzugsweise 8 bis 10 MPa. Sinter- und Kühlzeit hängen weitgehend von der Materialstärke ab.

Die neuen Formmassen lassen sich in üblicher Weise mechanisch bearbeiten, z.B. bohren, fräsen und sägen; sie können durch Pressen geformt werden.

Die Erfindung wird in dem folgenden Beispiel näher erläutert, jedoch nicht auf diese Ausführungsform beschränkt.

Beispiel

Das Verhalten von stabilisiertem und nicht stabilisiertem Polyethylen unter den Mitteleuropäa herrschenden Witterungsverhältnissen wurde unter natürlichen Bedingungen im Freien an Probekörpern untersucht, die auf einem Prüfstand unter einem Winkel von 45° in südwestlicher Richtung gelagert waren. Die Probeentnahme erfolgte in festen Zeitintervallen über einen Zeitraum von 5 Jahren.

Als Probekörper dienten aus Preßplatten durch Wärmeschalen erhaltene quadratische Platten von 150 mm Seitenfläche und 1,5 mm Stärke (Testplatten). Die Herstellung der Preßplatten erfolgte aus pulverförmigem Polyethylen mit einer viskosimetrisch gemessenen Molmasse von 500.000 g/mol, das allein (Probe 1) oder nach Zumischung von 0,15 Gew.-% (bezogen auf die Mischung) Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebazat (Probe 2) bzw. 0,15 Gew.-% des Sebazats und 0,3 Gew.-% Kupferphthalocyanin (jeweils bezogen auf die Mischung - Probe 3) zu Platten mit den Maßen 800 mm x 400 mm x 30 mm gepreßt und zunächst 2 h bei 180 °C unter einem Druck von 3 MPa gesintert und darauf 1,5 h unter einem Druck von 8 MPa abgekühlt wurde.

An den freigelagerten Proben wurden die mechanischen Eigenschaften Dichte, Reißfestigkeit und Reißdehnung aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei 23 und 120 °C sowie Verschleiß und Kerbschlagzähigkeit bestimmt. Die Prüfung der Dichte und der Festigkeitseigenschaften erfolgte an ausgestanzten Probekörpern der 1,5 mm starken Platten, während die Kerbschlagzähigkeits- und Verschleißproben spanend den 20 mm Platten von der bewitterten Seite in 10 bzw. 6,25 mm Probekörpertiefe entnommen wurden.

Zur Beurteilung der Veränderung des Eigenschaftsbildes unter natürlichen klimatischen Bedingungen wurde das Spannungs- und Dehnungsverhalten der Testplatten bei 23° ausgewählt und bestimmt, in welcher Zeit die Ursprungswerte auf 50 % zurückgegangen waren.

Bei Probe 1 hatte die Reißdehnung bereits nach 3 Monaten Außenbewitterung den Wert 0 erreicht, das Material war versprödet. Durch Zusatz eines Lichtschutzmittels (Probe 2) wurde das Festigkeitsverhalten unter den klimatischen Bedingungen Mitteleuropas verbessert, die Reißdehnung ging nach 9 Monaten auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes zurück. Lichtschutzmittel in Kombination mit Kupferphthalocyanin (Probe 3) erhöht die Beständigkeit von hochmolekularem Polyethylen gegen Witterungseinflüsse deutlich. Erst nach 3,5 Jahren fiel die Reißdehnung auf 50 % ihres ursprünglichen Wertes ab.

Patentansprüche

1. Formmassen aus Polyethylen mit einer viskosimetrisch gemessenen mittleren Molmasse von mindestens 500.000 g/mol, vorzugsweise mindestens $1 \cdot 10^5$ g/mol, dadurch gekennzeichnet, daß sie, jeweils bezogen auf die Formmasse, 0,05 bis 0,5 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins und 0,1 bis 0,5 Gew.-% Kupferphthalocyanin und gegebenenfalls weitere übliche Zusatzstoffe enthalten. 5
2. Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des sterisch gehinderten Amins 0,1 bis 0,3 Gew.-% bezogen auf die Formmasse, beträgt. 10
3. Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als sterisch gehindertes Amin eine Verbindung aus der Gruppe der N,N'-disubstituierten p-Phenylendiamine, der Diphenylamin-Derivate, der Aminophenolderivate und insbesondere Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebazat enthalten. 20
4. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie Kupferphthalocyanin in einer Konzentration von 0,2 bis 0,35 Gew.-% enthalten. 25
5. Verfahren zur Herstellung der Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man pulverförmiges Polyethylen und Zusatzstoffe mischt und je nach Molmasse, entweder bei Temperaturen von 125 bis 145°C schmilzt oder bei Temperaturen von 180 bis 250°C, insbesondere 200 bis 230°C, unter einem Druck von 3 bis 5 MPa, vorzugsweise 3 bis 4 MPa, sintert und nach dem Sintern unter einem Druck von 5 bis 10 MPa, vorzugsweise 8 bis 10 MPa, abkühlt. 30

45

50

55